

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-232777

[ST.10/C]:

[JP2002-232777]

出 願 人

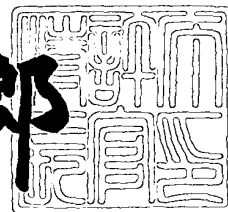
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3034702

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2451957

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00 503
G03F 7/38 511
C11D 3/16
C11D 3/26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 鈴木 利継

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

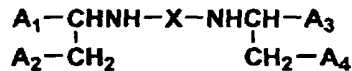
【発明の名称】 感光性平版印刷版の処理方法及びそれに用いる洗浄液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 感光層上に、水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版を洗浄工程で洗浄した後に現像する感光性平版印刷版の処理方法において、該洗浄工程で用いる洗浄液が、下記一般式（1）で表される化合物を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【化 1】

一般式(1)



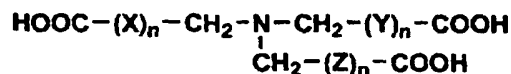
〔式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は各々 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M}_1)_2$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。 M 及び M_1 はそれぞれ水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子又は有機アンモニウム基を表す。 X は炭素数 2～6 のアルキレン基又は $-(\text{B}_1\text{O})_n-\text{B}_2-$ を表す。 n は 1～8 の整数を表し、 B_1 及び B_2 は同一であっても異なってもよく、それぞれ炭素数 1～5 のアルキレン基を表す。〕

【請求項 2】 感光層上に、水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版を洗浄工程で洗浄した後に現像する感光性平版印刷版の処理方法において、該洗浄工程で用いる洗浄液が、炭素数 1～3 の N-アルキル置換の N-置換イミノジ酢酸又はその塩を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【請求項 3】 感光層上に、水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版を洗浄工程で洗浄した後に現像する感光性平版印刷版の処理方法において、該洗浄工程で用いる洗浄液が、下記一般式（2）で表される化合物を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【化 2】

一般式(2)



〔式中、X、Y、Zは、それぞれ $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 又は $-\text{CHOH}-$ を表す。また、nは0又は1を表す。〕

【請求項4】 感光層上に水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版の洗浄工程で用いる洗浄液が、前記一般式(1)で表される化合物を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の洗浄液。

【請求項5】 感光層上に水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版の洗浄工程で用いる洗浄液が、炭素数1～3のN-アルキル置換のN-置換イミノジ酢酸又はその塩を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の洗浄液。

【請求項6】 感光層上に水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版の洗浄工程で用いる洗浄液が、前記一般式(2)で表される化合物を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の洗浄液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ストップ汚れ耐性及びスラッジ耐性が改良された感光性平版印刷版の処理方法及びそれに用いる洗浄液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、平版印刷法は水と油が本質的に混じり合わないことを利用した印刷方法であり、印刷版面には水を受容して油性インキをはじく非画像部と水をはじいて油性インキを受容する画像部が形成され、印刷機から水と油性インキを供給して

、画像部に受容された油性インキのみを紙に転写することにより印刷が行われるものである。印刷機は、印刷版面の画像部に受容された油性インキを一度ゴム製ブランケットに転写した後、紙に転写するオフセット印刷方式が一般的である。

【 0 0 0 3 】

上記の感光性平版印刷版に用いられる支持体としては、印刷適性の点から親水性、保水性、感光層との接着に優れたものが要求されており、このような観点から、通常、表面を砂目立てといわれる粗面化処理を施されたアルミニウム板が用いられている。

【 0 0 0 4 】

支持体表面の粗面化処理としては、例えば、ボール研磨、ブラシ研磨、ブラスト研磨、バフ研磨、ホーニング研磨等の機械的粗面化法、また、塩酸、硝酸等の酸性電解質中で交流あるいは直流によって支持体表面を電解処理する電気化学的粗面化法等が知られている。このような方法で砂目立て処理したアルミニウム板は、そのままでは比較的柔らかく磨耗しやすいので、砂目立て処理した後、陽極酸化処理を施して酸化皮膜を形成させる。このように処理されたアルミニウム板の表面は硬く、耐磨耗性に優れた状態となる。

【 0 0 0 5 】

露光が施された平版印刷版は、アルカリ水溶液で現像すると、感光層の露光部もしくは未露光部が除去されて支持体表面が露出することになる。このアルミニウム支持体の表面は親水性なので、現像処理により支持体の表面が露出された部分（非画像部）は水を受容して油性インキをはじくことになる。一方、現像により感光層が除去されなかった部分（画像部）は親油性であり水をはじいて油性インキを受容することになる。

【 0 0 0 6 】

一般に、感光性平版印刷版は高感度であるほど露光に要する時間が短縮され、作業を迅速に行うことができる。この様な感光性平版印刷版を印刷する際、印刷作業中の検討合わせや休憩等でしばらく印刷機を停止した後、印刷を再開した際に、非画像部に微点状の汚れ（以下、ストップ汚れと称すこともある）が発生することがあり、この汚れを防止する為、非画像部の版面の親水性を保つ方法が望

まれていた。

【0007】

従来、感光性平版印刷版の現像処理にはアルカリ金属珪酸塩の水溶液が広く用いられており、支持体表面のアルミニウムと現像液中の珪酸の反応により、支持体表面の親水性を増大させているが、この方法だけでは、親水性が十分保たれず、ストップ汚れを完全に抑えることはできなかった。

【0008】

一方、光遊離基発生剤とエチレン性不飽和化合物との組合せによる遊離基反応で潜像形成をするタイプの光重合性感光性平版印刷版においては、アルカリ水溶液を用いて、画像露光済みの光重合性層を有する感光性平版印刷版を現像した場合、高感度の平版印刷版を得ることができる。また、上記遊離基反応で潜像形成するタイプの感光性平版印刷版は、一般に、優れた感度を有するものの、酸素によって遊離基反応が阻害されるという欠点を有しているため、酸素遮断層を感光層上に設けることが有効であり、このような酸素遮断層としては、ポリビニルアルコールを主成分とするものが有効であることが知られているが、この酸素遮断層は現像液に持ち込まれた際に、現像液中にスラッジ・ヘドロを発生させる傾向があり、現像前に水洗処理を行い酸素遮断層を除去する工程（プレ水洗、または現像前水洗）を設けることが有効である。しかしながら、ポリビニルアルコールを主成分とする酸素遮断層を感光層上に設けた感光性平版印刷版は、自動現像機を用いて同様の処理を繰り返した場合に、プレ水洗液中にスラッジ・ヘドロが発生する為、清掃やポンプのつまり等の作業上の負担が問題となっていた。上記課題に対して、特開平10-10754号公報には、現像前の水洗水に種々の添加剤を用いる技術が開示されているが、ストップ汚れの防止を含めた解決には至っていないのが現状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、連続処理において、一旦印刷機を停止した後に印刷を再開した時、非画像部に発生する微点状汚れを防止し、かつ長期間連続処理をした時、現像槽に蓄積するスラッジ・ヘドロを低減した感光性平版印刷版の処理方法及び

それに用いる洗浄液を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0011】

1. 感光層上に、水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版を洗浄工程で洗浄した後に現像する感光性平版印刷版の処理方法において、該洗浄工程で用いる洗浄液が、前記一般式(1)で表される化合物を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【0012】

2. 感光層上に、水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版を洗浄工程で洗浄した後に現像する感光性平版印刷版の処理方法において、該洗浄工程で用いる洗浄液が、炭素数1～3のN-アルキル置換のN-置換イミノジ酢酸又はその塩を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【0013】

3. 感光層上に、水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版を洗浄工程で洗浄した後に現像する感光性平版印刷版の処理方法において、該洗浄工程で用いる洗浄液が、前記一般式(2)で表される化合物を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【0014】

4. 感光層上に水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版の洗浄工程で用いる洗浄液が、前記一般式(1)で表される化合物を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の洗浄液。

【0015】

5. 感光層上に水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版の洗浄工程で用いる洗浄液が、炭素数1～3のN-アルキル置換のN-置換イミノジ酢酸又はその塩を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の洗浄液。

【0016】

6. 感光層上に水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版の洗浄工程で用いる洗浄液が、前記一般式(2)で表される化合物を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の洗浄液。

【0017】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明においては、現像前の洗浄工程で用いる洗浄液が、前記一般式(1)で表される化合物を含有していることが特徴である。

【0018】

はじめに前記一般式(1)で表される化合物について説明する。

前記一般式(1)において、 $A_1 \sim A_4$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M}_1)_2$ 又は $-\text{COOM}$ を表す。 M 及び M_1 はそれぞれ水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子(例えばナトリウム、カリウム)又は有機アンモニウム基(例えば、メチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基等)を表す。 X は炭素数2~6の置換されてもよいアルキレン基又は $-(\text{B}_1\text{O})_n-\text{B}_2-$ を表す。又、 B_1 及び B_2 は同一であっても異なってもよく、それぞれ炭素数1~5の置換されてもよいアルキレン基を表す。 X で表されるアルキレン基としては、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン等が挙げられる。又、 B_1 及び B_2 で表されるアルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン等が挙げられる。 X 、 B_1 又は B_2 が表すアルキレン基の置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数1~3のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基等)等が挙げられる。 n は1~8の整数を表し、好ましくは1~4である。

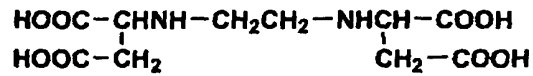
【0019】

以下に前記一般式(1)で示される化合物の好ましい具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

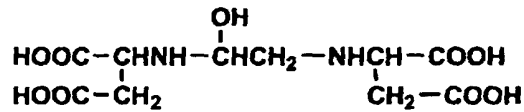
【0020】

【化 3】

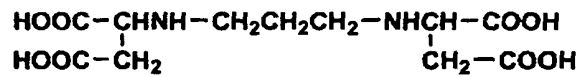
1-1



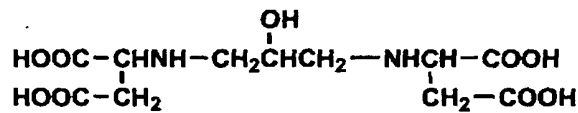
1-2



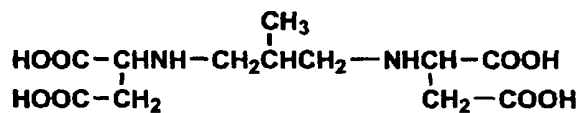
1-3



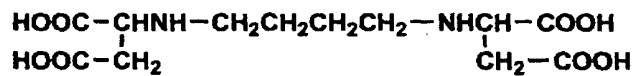
1-4



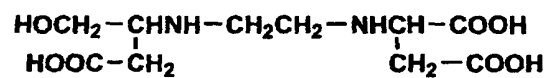
1-5



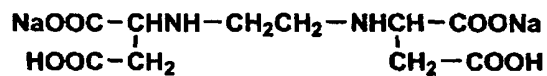
1-6



1-7



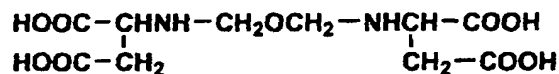
1-8



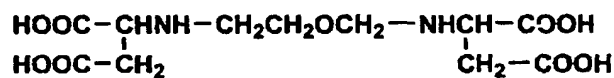
【 0 0 2 1 】

【化 4】

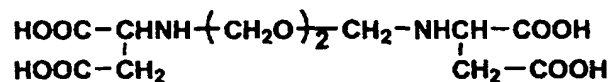
1-9



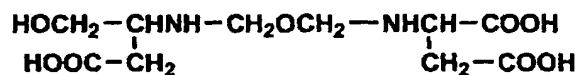
1-10



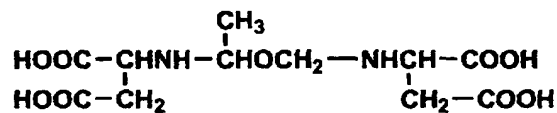
1-11



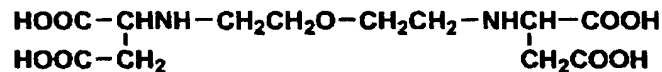
1-12



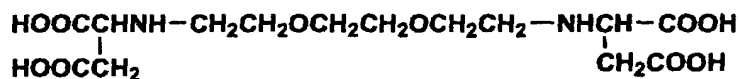
1-13



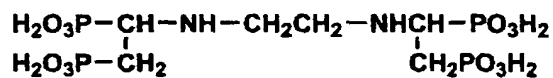
1-14



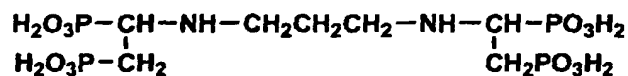
1-15



1-16



1-17



【 0 0 2 2】

前記一般式（1）で示される化合物は、当業者で一般に知られる方法で合成することができる。

【 0 0 2 3 】

これらの中でも、特に好ましい化合物は (1 - 1) 、 (1 - 3) 、 (1 - 1 4) である。

【 0 0 2 4 】

また、本発明においては、現像前の洗浄工程で用いる洗浄液が、炭素数 1 ～ 3 の N - アルキル置換の N - 置換イミノジ酢酸又はその塩を含む水溶液であることが特徴である。

【 0 0 2 5 】

本発明に係る N - 置換イミノジ酢酸において、N - アルキルイミノジ酢酸のアルキル基は、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基で、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。これらのアルキル基は、ヒドロキシ基で置換されていてもよく、アルキル基中のヒドロキシ基の数は 0 ～ 3 が好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明に係る N - 置換イミノジ酢酸の具体的化合物を以下に列挙するが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 7 】

L - 1 : N - メチルイミノジ酢酸

L - 2 : N - エチルイミノジ酢酸

L - 3 : N - ヒドロキシメチルイミノジ酢酸

L - 4 : N - β - ヒドロキシエチルイミノジ酢酸

L - 5 : N - プロピルイミノジ酢酸

L - 6 : N - α , β - ジヒドロキシエチルイミノジ酢酸

L - 7 : N - α - ヒドロキシエチルイミノジ酢酸

上記例示化合物において、特に好ましくは L - 1 、 L - 2 、 L - 3 である。また、これらの化合物はアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などの塩の形で添加してもよい。

【 0 0 2 8 】

本発明では、現像前の洗浄工程で用いる洗浄液が、前記一般式 (2) で表される化合物を含む水溶液であることが特徴であり、前記一般式 (2) で表される化

合物としては、特に、 β -アラニンジ酢酸又はその塩である。

【0029】

上記説明した本発明に係る各化合物の水溶液中の添加量としては、0.001～1.0質量%が好ましく、0.001～0.1質量%であることがより好ましい。本発明においては、一般式(1)で表される化合物を用いることが特に好ましい。

【0030】

次いで、本発明で用いることのできる現像液の詳細について説明する。

本発明の感光性平版印刷版の処理方法に用いられる現像液及び補充液の主成分は、珪酸、磷酸、炭酸、硼酸、フェノール類、糖類、オキシム類及びフッ素化アルコール類から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することが好ましい。また、現像液のpHは、8.5より高く13.0未満の範囲であるアルカリ性水溶液であることが好ましい。さらに好ましくはpH8.5～12である。現像液のpHが8.5以下の場合、このような現像液で現像可能な感光性平版印刷版から得られる印刷版の画像部は物理的に脆弱であり、印刷中の摩耗が早く十分な耐刷力が得られない。また、その画像部は化学的にも弱く、印刷中にインキ洗浄溶剤やプレートクリーナー等で拭いた部分の画像がダメージを受け、その結果、十分な耐薬品性が得られない。pHが13.0を越える様な高pHの現像液は皮膚や粘膜へ付着した場合の刺激性が強く、取扱いには十分な注意を必要とし好ましくない。

【0031】

これらのうち、フェノール類、糖類、オキシム類及びフッ素化アルコール類の如き弱酸性物質としては、解離指数(pKa)が10.0～13.2のものが好ましい。このような酸としては、Pergamon Press社発行のIONIZATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONなどに記載されているものから選ばれ、具体的には、サリチル酸(pKa13.0)、3-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸(同12.84)、カテコール(同12.6)、没食子酸(同12.4)、スルホサリチル酸(同11.7)、3,4-ジヒドロキシスルホン酸(同12.2)、3

、4-ジヒドロキシ安息香酸（同11.94）、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン（同11.82）、ヒドロキノン（同11.56）、ピロガロール（同11.34）、*o*-クレゾール（同10.33）、レゾルソノール（同11.27）、*p*-クレゾール（同10.27）、*m*-クレゾール（同10.09）などのフェノール性水酸基を有するフェノール類が挙げられる。

【0032】

また、糖類としてはアルカリ中でも安定な非還元糖が好ましく用いることができる。非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体及び糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも本発明に好適に用いられる。トレハロース型少糖類には、サッカロースやトレハロースがあり、配糖体としては、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。また、糖アルコールとしては、例えば、D、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリシット及びアロズルシットなどが挙げられる。更に、二糖類の水素添加で得られるマルチトール及びオリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）が好適に用いられる。更には、2-ブタノンオキシム（ pK_a 12.45）、アセトキシム（同12.42）、1,2-シクロヘプタンジオンオキシム（同12.3）、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム（同12.10）、ジメチルグリオキシム（同11.9）、エタンジアミドジオキシム（同11.37）、アセトフェノンオキシム（同11.35）などのオキシム類、例えば2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール-1（同12.74）、トリフルオロエタノール（同12.37）、トリクロロエタノール（同12.24）などのフッ素化アルコール類が挙げられる。他にも、ピリジン-2-アルデヒド（同12.68）、ピリジン-4-アルデヒド（同12.05）などのアルデヒド類、アデノシン（同12.56）、イノシン（同12.5）、グアニン（同12.3）、シトシン（同12.2）、ヒポキサンチン（同12.1）、キサンチン（同11.9）などの核酸関連物質、他に、ジエチルアミノメチルスルホン酸（同12.32）、1-アミノ-3,3,3-トリフ

ルオロ安息香酸（同 12. 29）、イソプロピリデンジスルホン酸（同 12. 10）、1, 1-エチリデンジホスホン酸（同 11. 54）、1, 1-エチリデンジスルホン酸 1-ヒドロキシ（同 11. 52）、ベンズイミダゾール（同 12. 86）、チオベンズアミド（同 12. 8）、ピコリンチオアミド（同 12. 55）、バルビツル酸（同 12. 5）などの弱酸が挙げられる。これらの酸性物質は単独でも、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの酸性物質の中で好ましいのは、珪酸、磷酸、炭酸、スルホサリチル酸、サリチル酸及び非還元糖の糖アルコールとサッカロースであり、特に珪酸、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度な pH 領域に緩衝作用があることと、低価格であることで好ましい。

【0033】

これらの酸性物質の現像液中に占める割合は 0. 1～30 質量%が好ましく、更に好ましくは、1～20 質量%である。上記範囲以下では十分な緩衝作用が得られず、またこの範囲以上の濃度では、高濃縮化し難く、また原価上昇の問題が出てくる。

【0034】

本発明においては、これらの酸に組み合わせる塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムが好適に用いられる。これらのアルカリ剤は、単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。

【0035】

現像液の pH が 8. 5 以下の場合、このような現像液で現像可能な感光性平版印刷版から得られる印刷版の画像部は物理的に脆弱であり、印刷中の摩耗が早く十分な耐刷力が得られない。また、その画像部は化学的にも弱く、印刷中にインキ洗浄溶剤やプレートクリーナー等で拭いた部分の画像がダメージを受け、その結果、十分な耐薬品性が得られない。pH が 13. 0 を越える様な高 pH の現像液は皮膚や粘膜へ付着した場合の刺激性が強く、取扱いには十分な注意を必要とし好ましくない。

【0036】

その他として、例えば、珪酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸リチウム、メタ珪酸アンモニウム、磷酸三カリウム、磷酸三ナトリウム、磷酸三リチウム、磷酸三アンモニウム、磷酸二カリウム、磷酸二ナトリウム、磷酸二リチウム、磷酸二アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素アンモニウム、硼酸カリウム、硼酸ナトリウム、硼酸リチウム、硼酸アンモニウム等があげられ、予め形成された塩の形で加えられてもよい。この場合も、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムをpH調整に加えることができる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も組み合わせて用いられる。もっとも好ましいものとして珪酸カリウム及び珪酸ナトリウムがあげられる。珪酸塩の濃度は、 SiO_2 濃度換算で1.0～3.0質量%が好ましい。また、 SiO_2 とアルカリ金属Mのmol比(SiO_2/M)が、0.25～2の範囲であることがより好ましい。

【0037】

尚、本発明で言う現像液とは、現像のスタート時に使用される未使用の液だけでなく、平版印刷版の処理によって低下する液の活性度を補正するために補充液が補充され、活性度が保たれた液（いわゆるランニング液）を含む。補充液は従って、現像液より活性度（アルカリ濃度）が高い必要があるので、補充液のpHは13.0を超えていてもよい。

【0038】

本発明に用いられる現像液及び補充液には、現像性の促進や現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノ

ニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、しょ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体、エチレンジアミンのポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体付加物、脂肪酸ジエタノールアミド類、N，N－ビス－2－ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシドなどの非イオン性界面活性剤、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N－メチル－N－オレイルタウリンナトリウム塩、N－アルキルスルホ琥珀酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン／無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、オレフィン／無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、ナフタレンス

ルホン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩類、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などのカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。以上に記載の各界面活性剤の中で、ポリオキシエチレンとは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。更に好ましい界面活性剤は、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤である。この様なフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのアニオン型、パーフルオロアルキルベタインなどの両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などのカチオン型及びパーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基及び親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基及び親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせで使用することができ、現像液中に0.001～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%の範囲で添加される。

【0039】

本発明に用いられる現像液及び補充液には、必要に応じて、種々現像安定化剤を用いることができる。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩及びジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩等が挙げられる。更には、特開昭50-51324号公報記載のアニオン界面活性剤または両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報記載の水溶性カチオニックポリマー、特開昭56-142528号公報に

記載されている水溶性の両性高分子電解質がある。更に、特開昭 5 9 - 8 4 2 4 1 号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭 6 0 - 1 1 1 2 4 6 号公報記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合型の水溶性界面活性剤、特開昭 6 0 - 1 2 9 7 5 0 号公報のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭 6 1 - 2 1 5 5 5 4 号公報記載の質量平均分子量 3 0 0 以上のポリエチレングリコール、特開昭 6 3 - 1 7 5 8 5 8 号公報のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平 2 - 3 9 1 5 7 号公報の酸またはアルコールに 4 モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

現像液及び現像補充液には、更に必要により有機溶剤を用いることができる。本発明で用いることのできる有機溶剤としては、水に対する溶解度が約 1 0 質量 % 以下のものが適しており、好ましくは 5 質量 % 以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール及び 4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミン及び N-フェニルジエタノールアミンなどを挙げるができる。ただし、有機溶剤の含有量は、使用液の総質量に対して 0. 1 ~ 5 質量 % であるが、実質的に含まれないことが好ましく、全く含まれないことが特に好ましい。ここで実質的に含まれないとは 1 質量 % 以下であることを示す。

【 0 0 4 1 】

本発明に用いられる現像液及び補充液には、必要に応じて還元剤が加えられる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアゾニウム塩化合物を含むネガ型感光性平版印刷版を現像する際に有効である。好ましい有機還元剤

としては、例えば、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノ
ン、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジ
アミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無
機の還元剤としては、例えば、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素
酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸及び亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩
、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。これらの還元剤のう
ち、汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は、使
用時の現像液に対して好ましくは、0.05～5質量%の範囲で含有される。

【0042】

本発明に用いられる現像液及び補充液には、必要に応じて更に有機カルボン酸
を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は、炭素原子数6～20の脂肪
族カルボン酸及び芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例とし
ては、カブロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パ
ルミチン酸及びステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8～12のア
ルカン酸である。また、炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、分岐し
た炭素鎖のものでもよい。芳香族カルボン酸としては、ベンゼン環、ナフタレン
環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、
o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒド
ロキシ安息香酸、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロ
キシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸
、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、
1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒド
ロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロ
キシナフトエ酸は特に有効である。上記脂肪族及び芳香族カルボン酸は水溶性を
高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが
好ましい。本発明で用いる現像液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はない
が、0.1質量%より低いと効果が十分でなく、また10質量%以上ではそれ以
上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げるこ
とがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1～10質量

%であり、よりこのましくは0.5～4質量%である。

【0043】

本発明に用いられる現像液及び補充液には、現像性を高めるために前記の他に以下のような添加剤を加えることができ、例えば、特開昭58-75152号公報記載のNaCl、KCl、KBr等の中性塩、特開昭59-121336号公報記載の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ 等の錯体、特開昭56-142258号公報記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ナトリウムの共重合体等の両性高分子電解質、特開昭59-75255号公報記載のSi、Ti等を含む有機金属界面活性剤、特開昭59-84241号公報記載の有機硼素化合物等が挙げられる。

【0044】

本発明に用いられる現像液及び補充液には、更に必要に応じて防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤及び硬水軟化剤などを含有させることもできる。消泡剤としては、例えば、特開平2-244143号公報記載の鉱物油、植物油、アルコール、界面活性剤、シリコーン等が挙げられる。硬水軟化剤としては、例えば、ポリリン酸及びそのナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサントテトラ酢酸及び1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸などのアミノポリカルボン酸及びそれらのナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレンテトラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ(メチレンホスホン酸)及び1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩を挙げることができる。このような硬水軟化剤はそのキレート化力と使用される硬水の硬度及び硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に0.01～5質量%、より好ましくは0.01～0.5質量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、

添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。
現像液及び補充液の残余の成分は水である。

【 0 0 4 5 】

また、本発明に用いられる現像液及び補充液は、使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は、各成分が分離や析出を起こさない程度が適当であるが、必要により可溶化剤を加えることが好ましい。可溶化剤としては、特開平 6 - 3 2 0 8 1 号公報記載のトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸及びそれらのアルカリ金属塩等のいわゆるヒドロトロップ剤が好ましく用いられる。

【 0 0 4 6 】

本発明に用いる自動現像機は、好ましくは現像浴に自動的に補充液を必要量補充する機構が付与されており、好ましくは一定量を超える現像液は、排出する機構が付与されており、好ましくは現像浴に自動的に水を必要量補充する機構が付与されており、好ましくは、通版を検知する機構が付与されており、好ましくは通版の検知をもとに版の処理面積を推定する機構が付与されており、好ましくは通版の検知及び／または処理面積の推定をもとに補充しようとする補充液及び／または水の補充量及び／または補充タイミングを制御する機構が付与されており、好ましくは現像液の温度を制御する機構が付与されており、好ましくは現像液の pH 及び／または電導度を検知する機構が付与されており、好ましくは現像液の pH 及び／または電導度をもとに補充しようとする補充液及び／または水の補充量及び／または補充タイミングを制御する機構が付与されている。

【 0 0 4 7 】

本発明に用いる自動現像機は、現像工程の前に前処理液に版を浸漬させる前処理部を有してもよい。この前処理部は、好ましくは版面に前処理液をスプレーする機構が付与されており、好ましくは前処理液の温度を 2 5 °C ~ 5 5 °C の任意の温度に制御する機構が付与されており、好ましくは版面をローラー状のブラシにより擦る機構が付与されている。またこの前処理液としては、水などが用いられる。

【 0 0 4 8 】

上述の組成からなる現像液で現像処理された平版印刷版は水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理を施される。本発明に係る平版印刷版の後処理には、これらの処理を種々組み合わせて用いることができ、例えば、現像後→水洗→界面活性剤を含むリンス液処理や現像→水洗→フィニッシャー液による処理が、リンス液やフィニッシャー液の疲労が少なく好ましい。更に、リンス液やフィニッシャー液を用いた多段向流処理も好ましい態様である。これらの後処理は、一般に現像部と後処理部とからなる自動現像機を用いて行われる。後処理液は、スプレーノズルから吹き付ける方法、処理液が満たされた処理槽中を浸漬搬送する方法が用いられる。また、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃液を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の後処理液で処理する、いわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によって得られた平版印刷版は、オフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【 0 0 4 9 】

本発明において、現像前の洗浄工程で用いる洗浄液は、本発明に係る化合物の他に、キレート剤、界面活性剤及び防腐剤から選ばれる少なくとも1種を含む液であり、溶媒としては水（例えば、水道水）を使用することができる。

【 0 0 5 0 】

キレート剤としては、金属イオンと配位結合してキレート化合物を形成する化合物を用いることができ、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ニトリオトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ホ

スホノアルカントリカルボン酸等が挙げられる。これらのキレート剤はカリウム塩及びナトリウム塩の代わりに有機アミン塩を有するものも有効である。キレート剤の添加量は0.0001～3.0質量%の範囲が適当である。

【0051】

界面活性剤としては、アニオン、ノニオン、カチオン及び両性の何れの界面活性剤も用いることができるが、アニオン又はノニオン界面活性剤が好ましい。好ましい界面活性剤の種類は、処理する感光性平版印刷版のオーバーコート層や感光層の組成によって異なるが、一般に、オーバーコート層素材の溶解促進剤となり、感光層成分の溶解性が小さいものが好ましい。

【0052】

アニオン界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビチエン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、例えば、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル磷酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル磷酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル磷酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。

【0053】

ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキエイプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル

類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、イエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリイグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N，N－ビス－ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

界面活性剤の好ましい添加量は 0. 0 0 5 ～ 1 0 質量%である。また、界面活性剤に消泡剤を併用することもできる。

【 0 0 5 5 】

防腐剤としては、例えば、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4－イソチアゾリン－3－オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン－3－オン、ベンゾトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピロジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

本発明に係る洗浄工程において、現像前の洗浄に用いる洗浄液は温度を調節して用いることが好ましく、温度としては 2 0 ～ 6 0 ℃ の範囲が好ましい。洗浄方法は、スプレー、ディップ、塗布等公知の処理液供給技術を用いることができ、適宜ブラシや絞りロール、ディップ処理における液中シャワーなどの処理促進手段を用いることができる。

【 0 0 5 7 】

本発明において、現像前の洗浄工程が終了した後、直ちに現像処理を行ってもよく、また、現像前の洗浄工程の後に、一旦乾燥させてから現像処理を行ってもよい。現像工程の後は、水洗、リンス、ガム引き等公知の後処理を行うことができる。

【 0 0 5 8 】

次いで、本発明に係る平版印刷版について説明する。

本発明に係る平版印刷版は、アルミニウム板支持体表面に、主に、エチレン性不飽和結合含有単量体、光重合開始剤及び高分子結合剤を含有する光重合性感光層を有している。

【 0 0 5 9 】

以下、平版印刷版の主要な構成要素及び画像形成方法について説明する。

(支持体)

本発明に係る平版印刷版材料に係る支持体としては、アルミニウムの金属板を使用するが、この場合、純アルミニウム板及びアルミニウム合金板等であってもかまわない。

【 0 0 6 0 】

支持体のアルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

【 0 0 6 1 】

本発明に係る支持体は、粗面化（砂目立て処理）するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

用いられる機械的粗面化法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径 0.

2 ～ 0.8 mm のブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径 10 ～ 100 μm の火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径 10 ～ 100 μm の火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。又、例えば、支持体表面に、粒径 10 ～ 100 μm の研磨剤粒子を、100 ～ 200 μm の間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/ cm^2 の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

【 0 0 6 3 】

上記の機械的粗面化法で粗面化した後、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、0.5 ～ 5 g/m^2 が好ましい。アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【 0 0 6 4 】

電気化学的粗面化法も特に限定されるものではないが、酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。酸性電解液は、電気化学的粗面化法に通常用いられる酸性電解液を使用することができるが、塩酸系または硝酸系電解液を用いるのが好ましい。電気化学的粗面化方法については、例えば、特公昭 48 - 28123 号公報、英国特許第 896,563 号公報、特開昭 53 - 67507 号公報に記載されている方法を用いることができる。この粗面化法は、一般には、1 ～ 50 ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、10 ～ 30 ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、10 ～ 200 A/dm^2 の範囲を用いることが出来るが、50 ～ 150 A/dm^2 の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、100 ～ 5000 C/dm^2 の範囲を用いることができる。

が、 $100 \sim 2000 \text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。この粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。

【0065】

電解液として硝酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には、 $1 \sim 50$ ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、 $10 \sim 30$ ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ c/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における硝酸濃度は $0.1 \sim 5$ 質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、蔞酸等を加えることができる。

【0066】

電解液として塩酸系電解液を用いる場合、一般には、 $1 \sim 50$ ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、 $2 \sim 30$ ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ c/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ c/dm}^2$ 、更には $200 \sim 1000 \text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における塩酸濃度は $0.1 \sim 5$ 質量%が好ましい。

【0067】

上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、リン酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカ

りの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0068】

機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよいし、又、機械的粗面化処理法に次いで電気化学的粗面化法を行って粗面化してもよい。

【0069】

粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行うことができる。本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。該陽極酸化処理には、硫酸及び／又は磷酸等を $10 \sim 50\%$ の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度 $1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ で電解する方法が好ましく用いられるが、他に、米国特許第1,412,768号公報に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、同3,511,661号公報に記載されている磷酸を用いて電解する方法、クロム酸、シュウ酸、マロン酸等を一種又は二種以上含む溶液を用いる方法等が挙げられる。形成された陽極酸化被覆量は、 $1 \sim 50 \text{ mg/dm}^2$ が適当であり、好ましくは $10 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$ である。陽極酸化被覆量は、例えばアルミニウム板を磷酸クロム酸溶液（磷酸85%液：35 ml、酸化クロム（IV）：20 gを1 Lの水に溶解して作製）に浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被覆溶解前後の質量変化測定等から求められる。

【0070】

陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

【0071】

更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、たとえばポリビニルホスホ

ン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えばホウ酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。更に、特開平5-304358号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起し得る官能基を共有結合させたゾルーゲル処理基板も好適に用いられる。

【0072】

（付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有単量体）

本発明に係る光重合性感光層（以下、感光層と称する場合あり）に用いる付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有単量体（以下、単量体と称する場合あり）にはラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する公知の単量体が包含される。

【0073】

具体的な化合物としては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1,3-ジオキサソランアルコールの ϵ -カプロラクトン付加物のアクリレート、1,3-ジオキサソランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ヒドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサソンジアクリレート、トリシクロデカン

ジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの ε -カプロラクトン付加物、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの ε -カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。

【0074】

また、プレポリマーも上記同様に使用することができる。プレポリマーとしては、後述する様な化合物等が挙げることができ、また、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、又はメタクリル酸を導入し、光重合性を付与したプレポリマーも好適に使用できる。これらプレポリマーは、1種又は2種以上を併用してもよいし、上述の単量体及び／又はオリゴマーと混合して用いてもよい。

【0075】

プレポリマーとしては、例えばアジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエ

チレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸のようにエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類、例えば、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタリルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1, 2-ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したウレタンアクリレート、例えば、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコーン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類等のプレポリマーが挙げられる。

【0076】

本発明の光重合性感光層には、ホスファゼンモノマー、トリエチレングリコール、イソシアヌール酸EO(エチレンオキシド)変性ジアクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプアクリル酸変性、ウレタン変性アクリレート等の単量体及び該単量体から形成される構成単位を有する付加重合性のオリゴマー及びプレポリマーを含有することができる。

【0077】

更に、本発明に用いられるエチレン性単量体として、少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を含有するリン酸エステル化合物が挙げられる。該化合物は、

リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物であり、しかも、（メタ）アクリロイル基を有する限り特に限定はされない。

【 0 0 7 8 】

この他に特開昭 5 8 - 2 1 2 9 9 4 号公報、同 6 1 - 6 6 4 9 号公報、同 6 2 - 4 6 6 8 8 号公報、同 6 2 - 4 8 5 8 9 号公報、同 6 2 - 1 7 3 2 9 5 号公報、同 6 2 - 1 8 7 0 9 2 号公報、同 6 3 - 6 7 1 8 9 号公報、特開平 1 - 2 4 4 8 9 1 号公報等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「1 1 2 9 0 の化学商品」化学工業日報社、p. 2 8 6 ~ p. 2 9 4 に記載の化合物、「UV・EB 硬化ハンドブック（原料編）」高分子刊行会、p. 1 1 ~ 6 5 に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。これらの中で、分子内に 2 以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が 1 0, 0 0 0 以下、より好ましくは 5, 0 0 0 以下のものが好ましい。

【 0 0 7 9 】

本発明の光重合性感光層には、上記した単量体を該感光層の感光性組成物において、1. 0 ~ 8 0. 0 質量%の範囲で含有するのが好ましく、より好ましくは 3. 0 ~ 7 0. 0 質量%の範囲である。

【 0 0 8 0 】

（高分子結合剤）

本発明に用いる感光性平版印刷版は、光重合性感光層に高分子結合剤を含有する。本発明に係る高分子結合剤としては、例えば、アクリル系重合体、ポリビニルブチラル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等を使用することができる。また、これらを 2 種以上併用してもかまわない。

【 0 0 8 1 】

上記各高分子結合剤ににおいて、好ましくはアクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合であり、更に、高分子結合剤の共重合組成として、（a）カルボキシル基含有モノマー、（b）メタクリル酸アルキルエステル、

またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

【0082】

カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と2-ヒドロキシメタクリレートとのハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。

【0083】

メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等の置換アルキルエステル等を挙げることができる。

【0084】

更に、本発明に係る高分子結合剤は、他の共重合モノマーとして、下記(1)～(14)に記載のモノマー等を用いることができる。

【0085】

(1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えばo-（又はp-，m-）ヒドロキシスチレン、o-（又はp-，m-）ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0086】

(2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレ

ート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0087】

(3) アミノスルホン基を有するモノマー、例えばm-(又はp-)アミノスルホンフェニルメタクリレート、m-(又はp-)アミノスルホンフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド等。

【0088】

(4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えばN-(p-トルエンスルホン)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホン)メタクリルアミド等。

【0089】

(5) アクリルアミド又はメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ニトロフェニル)アクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

【0090】

(6) 弗化アルキル基を含有するモノマー、例えばトリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【0091】

(7) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等。

【0092】

(8) ビニルエステル類、例えばビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

【0093】

(9) スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

【0094】

(10) ビニルケトン類、例えばメチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

【0095】

(11) オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、i-ブチレン、ブタジエン、イソブレン等。

【0096】

(12) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

【0097】

(13) シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-（又はm-, p-）シアノスチレン等。

【0098】

(14) アミノ基を有するモノマー、例えばN, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-i-プロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド等。

【 0 0 9 9 】

更に、これらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。

また、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させることによって得られる不飽和結合含有ビニル系共重合体も、高分子結合材として好ましい。分子内に不飽和結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平 1 1 - 2 7 1 9 6 9 号に記載のあるエポキシ基含有不飽和化合物等が挙げられる。

【 0 1 0 0 】

これらの共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定された質量平均分子量が、1 ～ 2 0 万であるものが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

【 0 1 0 1 】

上記高分子結合剤には、必要に応じてポリビニルブチラル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、天然樹脂等、他の任意の高分子結合剤が、上記の各ビニル系共重合体と併用されてもよい。

【 0 1 0 2 】

光重合性感光層を塗布する組成物中における上記高分子結合剤の含有量は、1 0 ～ 9 0 質量%の範囲が好ましく、1 5 ～ 7 0 質量%の範囲が更に好ましく、2 0 ～ 5 0 質量%の範囲で使用することが感度の面から特に好ましい。更に、本発明に係るビニル系共重合体は、該高分子結合剤において、5 0 ～ 1 0 0 質量%であることが好ましく、1 0 0 質量%であることがより好ましい。

【 0 1 0 3 】

本発明に係る高分子結合剤に含まれる重合体の酸価については、1 0 ～ 1 5 0 の範囲で使用するのが好ましく、3 0 ～ 1 2 0 の範囲がより好ましく、5 0 ～ 9 0 の範囲で使用することが、感光層全体の極性のバランスをとる観点から特に好ましく、これにより感光層塗布液での顔料の凝集を防ぐことなどができる。

【 0 1 0 4 】

(光重合開始剤)

本発明で用いることのできる光重合開始剤として、好ましくは、例えば、J. コーサー (J. K o s a r) 著「ライト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されるような、カルボニル化合物、有機硫黄化合物、過氧化物、レドックス系化合物、アゾ化合物、ジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられ、英国特許第1, 4 5 9, 5 6 3 号に開示されている化合物も好ましい。

【0105】

具体的には、以下の例を挙げることができるが、これらに限定されない。即ち、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン-*i*-プロピルエーテル、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2-クロロチオキサントン、2-*i*-プロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体；N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体； α , α -ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物の他、特公昭59-1281号公報、同61-9621号公報ならびに特開昭60-60104号公報に記載のトリアジン誘導体；特開昭59-1504号公報、同61-243807号公報に記載の有機過酸化物；特公昭43-23684号公報、同44-6413号公報、同44-6413号公報、同47-1604号公報ならびに米国特許第3, 567, 453号に記載のジアゾニウム化合物；米国特許第2, 848, 328号、同2, 852, 379号ならびに同2, 940, 853号に記載の有機アジド化合物；特公昭36-22062号公報、同37-13109号公報、同38-18015号公報ならびに同45-9610号公報に記載の*o*-キノンジアジド類；特公昭55-39162号公報、特開昭59-14023号公報ならびに「マクロモレキュルス (Macromolecules)」10巻, 1307頁(1977年)記載の各種オニウム化合物；特開昭59-142205号公報に記載のアゾ化合物；特開平1-54440号公報、ヨーロッパ特許第109, 851号、同126, 712号ならびに

「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (J. Imag. Sci.)」30巻, 174頁 (1986年) 記載の金属アレン錯体; 特開平5-213861号及び同5-255347号記載の (オキソ) スルホニウム有機硼素錯体; 特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報に記載のチタノセン類; 「コーディネーション・ケミストリー・レビュー (Coordination Chemistry Review)」84巻, 85~277頁 (1988年) ならびに特開平2-182701号公報に記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体; 特開平3-209477号公報に記載の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体; 四臭化炭素、特開昭59-107344号公報に記載の有機ハロゲン化合物等。

【0106】

中でも好ましい物は、チタノセン類である。チタノセン類の具体例としては、ジシクロペンタジエニル-Ti-ジシクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス (シクロペンタジエニル)-ビス (2, 6-ジフルオロ-3- (ピリ-1-イル) フェニル) チタニウム (IRUGACURE 784: チバスペシャリティーケミカルズ社製) 等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0107】

(増感色素)

光源にレーザー光を用いる場合、好ましくは感光層に増感色素を添加すること

がこのましい。

【0108】

可視光から近赤外まで波長増感させる化合物としては、例えばシアニン、フタロシアニン、メロシアニン、ポルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、クマリン、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体等が挙げられ、更に欧州特許568, 993号、米国特許4, 508, 811号、同5, 227, 227号、特開2001-125255公報、特開平11-271969号公報等に記載の化合物も用いられる。

【0109】

本発明において、上記の光重合開始剤と増感色素の組合せの好ましい具体例としては、特開2001-125255公報、特開平11-271969号公報に記載のある組合せが挙げられる。

【0110】

これら重合開始剤の配合量は特に限定されないが、好ましくは、本発明に係る付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有単量体100質量部に対して0.1～20質量部である。光重合開始剤と増感色素の配合比率は、モル比で1:100～100:1の範囲が、好ましい。

【0111】

(各種添加剤)

本発明に係る光重合性感光層の塗布組成物には、上記した成分の他に、感光性平版印刷版材料の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合単量体の不要な重合を阻止するために、重合防止剤を添加することが望ましい。適当な重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,

2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート等があげられる。

【0112】

重合防止剤の添加量は、上記組成物の全固形分の質量に対して、約0.01%～約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加したり、塗布後の乾燥の過程で感光性層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5%～約10%が好ましい。

【0113】

また、着色剤も使用することができ、着色剤としては、市販のものを含め従来公知のものが好適に使用できる。例えば、改訂新版「顔料便覧」、日本顔料技術協会編（誠文堂新光社）、カラーインデックス便覧等に述べられているものが挙げられる。

【0114】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、赤色顔料、褐色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料等が挙げられる。具体的には、無機顔料（二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化亜鉛、プルシアンブルー、硫化カドミウム、酸化鉄、ならびに鉛、亜鉛、バリウム及びカルシウムのクロム酸塩等）及び有機顔料（アゾ系、チオインジゴ系、アントラキノン系、アントアンスロン系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、フタロシアニン顔料及びその誘導体、キナクリドン顔料等）が挙げられる。

【0115】

これらの中でも、使用する露光レーザーに対応した分光増感色素の吸収波長域に実質的に吸収を持たない顔料を選択して使用することが好ましく、この場合、使用するレーザー波長での積分球を用いた顔料の反射吸収が0.05以下であることが好ましい。又、顔料の添加量としては、上記組成物の固形分に対し0.1～10質量%が好ましく、より好ましくは0.2～5質量%である。

【 0 1 1 6 】

露光光源として、アルゴンレーザー（488nm）又はSHG-YAGレーザー（532nm）を使用する場合には、上記の感光波長領域での顔料吸収及び現像後の可視画性の観点から、紫色顔料、青色顔料を用いるのが好ましい。このようなものとしては、例えばコバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、フォナトーンブルー6G、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルーファーストスカイブルー、インダンスレンブルー、インジコ、ジオキサンバイオレット、イソビオランスロンバイオレット、インダンスロンブルー、インダンスロンBC等を挙げることができる。これらの中で、より好ましくはフタロシアニンブルー、ジオキサンバイオレットである。

【 0 1 1 7 】

また、上記組成物は、本発明の性能を損わない範囲で、界面活性剤を塗布性改良剤として含有することが出来る。その中でも好ましいのはフッ素系界面活性剤である。

【 0 1 1 8 】

また、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全固形分の10%以下が好ましい。

【 0 1 1 9 】

(塗布)

本発明に係る光重合性感光層の感光性組成物を調製する際に使用する溶剤としては、例えば、アルコール：多価アルコールの誘導体類では、sec-ブタノール、イソブタノール、n-ヘキサノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、又エーテル類：プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、又ケトン類、アルデヒド類：ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、又エステル類：乳酸エチル、乳酸ブチル、シュウ酸ジエチル、安息香酸メチル等が好ましく挙げられる。

【 0 1 2 0 】

調製された感光性組成物（感光層塗布液）は、従来公知の方法で支持体上に塗布し、乾燥し、感光性平版印刷版材料を作製することが出来る。塗布液の塗布方法としては、例えばエアドクタコート法、ブレードコート法、ワイヤバー法、ナイフコート法、ディップコート法、リバースロールコート法、グラビヤコート法、キャストコーティング法、カーテンコート法及び押し出しコート法等を挙げることが出来る。

【 0 1 2 1 】

感光層の乾燥温度は、低いと十分な耐刷性を得ることが出来ず、又高過ぎるとマランゴニーを生じてしまうばかりか、非画線部のカブリを生じてしまう。好ましい乾燥温度範囲としては、60～160℃の範囲が好ましく、より好ましくは80～140℃、特に好ましくは、90～120℃の範囲で乾燥することが好ましい。

【 0 1 2 2 】

（酸素遮断層）

本発明に係る光重合性感光層の上側には、保護層として酸素遮断層を設けることが好ましい。酸素遮断層は、酸素透過性の低い塗膜を形成すると共に、前述した現像液（一般にはアルカリ水溶液）への溶解性が高いことが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンを挙げることができる。ポリビニルアルコールは酸素の透過を抑制する効果を有し、また、ポリビニルピロリドンは隣接する感光層との接着性を確保する効果を有する。

【 0 1 2 3 】

上記2種のポリマーの他に、必要に応じ、ポリサッカライド、ポリエチレングリコール、ゼラチン、膠、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチル澱粉、アラビアゴム、サクロースオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、水溶性ポリアミド等の水溶性ポリマーを併用することもできる。

【 0 1 2 4 】

本発明に係る平版印刷版では、感光層とオーバーコート層（酸素遮断層）間の剥離力が 35 mN/mm 以上であることが好ましく、より好ましくは 50 mN/mm 以上、更に好ましくは 75 mN/mm 以上である。好ましいオーバーコート層の組成としては、特願平 8-161645 号に記載されるものが挙げられる。

【0125】

本発明における剥離力は、オーバーコート層上に十分大きい粘着力を有する所定幅の粘着テープを貼り、それを平版印刷版材料の平面に対して 90 度の角度でオーバーコート層と共に剥離する時の力を測定することにより求めることができる。

【0126】

オーバーコート層には、更に必要に応じて界面活性剤、マット剤等を含有することができる。上記オーバーコート層組成物を適当な溶剤に溶解し感光層上に塗布・乾燥してオーバーコート層を形成する。塗布溶剤の主成分は、水、あるいはメタノール、エタノール、i-プロパノール等のアルコール類であることが特に好ましい。

【0127】

オーバーコート層の厚みは 0.1 ~ 5.0 μ m が好ましく、特に好ましくは 0.5 ~ 3.0 μ m である。

【0128】

【実施例】

以下に、合成例、支持体作製例、実施例を具体的に示すが、本発明の実施態様は、これ等に限定されるものでない。尚、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

【0129】

《高分子結合剤 1 の合成》

窒素気流下の三ツ口フラスコに、メタクリル酸 12 部、メタクリル酸メチル 70 部、アクリロニトリル 8 部、メタクリル酸エチル 10 部、エタノール 500 部及び α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル 3 部を入れ、窒素気流中 80℃ のオイルバスで 6 時間反応させた。その後、トリエチルアンモニウムクロライド 3 部

及びグリシジルメタクリレート 2 部を加えて 3 時間反応させ、高分子結合剤 1 を得た。GPC を用いて測定した重量平均分子量は約 50,000、DSC（示差熱分析法）を用いて測定したガラス転移温度（ T_g ）は約 85℃であった。

【0130】

《平版印刷版の作製》

（支持体の作製）

厚さ 0.24 mm のアルミニウム板（材質 1050、調質 H16）を 65℃に保たれた 5% 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1 分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、25℃に保たれた 10% 塩酸水溶液中に 1 分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を、0.3 質量% の硝酸水溶液中で、25℃、電流密度 100 A/dm² の条件下に交流電流により 60 秒間、電解粗面化を行った後、60℃に保たれた 5% 水酸化ナトリウム水溶液中で 10 秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を、15% 硫酸溶液中で、25℃、電流密度 10 A/dm²、電圧 15 V の条件下に 1 分間陽極酸化処理を行い、支持体を作製した。この時、表面の中心線平均粗さ（ R_a ）は 0.65 μm であった。

【0131】

（下引き層塗設済み支持体の作製）

上記支持体上に、下記組成の下引き層塗工液を乾燥付量として 0.1 g/m² になるようワイヤーバーで塗布し、90℃で 1 分間乾燥し、更に 110℃で 3 分間の加熱処理を行って、下引き層塗設済みの支持体を作製した。

【0132】

〈下引き層塗工液〉

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	1 部
メチルエチルケトン	80 部
シクロヘキサノン	19 部

（平版印刷版材料の作製）

上記下引き層塗設済み支持体上に、下記組成の光重合性感光層塗工液を乾燥付量として 1.4 g/m² になるようワイヤーバーで塗布し、95℃で 1.5 分間

乾燥した。その後、更に感光層上に、下記組成の酸素遮断層塗工液を乾燥付量として 2.0 g/m^2 になるようアプリケーションで塗布し、 75°C で 1.5 分間乾燥して、感光層上に酸素遮断層を有する平版印刷版材料を作製した。

【0133】

〈光重合性感光層塗工液〉

高分子結合剤 1	35.0 部
分光増感色素 1	2.0 部
分光増感色素 2	2.0 部
IRGACURE 784 (チバスペシャリティケミカルズ製)	4.0 部
付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体 (モノマー)	
モノマー 1 (*1)	10.0 部
モノマー 2 (*2)	10.0 部
モノマー 3 (*3)	20.0 部
モノマー 4 (*4)	10.0 部
フタロシアニン顔料 (MHI 454 : 御国色素社製)	6.0 部
2- <i>t</i> -ブチル-6-(3- <i>t</i> -ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート (スミライザーGS : 住友3M社製)	0.5 部
弗素系界面活性剤 (FC-431 ; 住友スリーエム社製)	0.5 部
メチルエチルケトン (沸点 = 79.6°C)	80 部
シクロペンタノン (沸点 = 129°C)	820 部
*1 : エチレンオキサイド変性トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌル酸 (アロニクスM-315 : 東亜合成社製)	
*2 : ポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA-250 : 共栄社化学社製)	
*3 : 多官能ウレタンアクリレート (U-4HA : 新中村化学工業社製)	
*4 : 2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート (ライトエステルP-2M : 共栄社化学社製)	

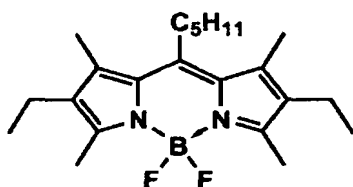
【0134】

【化 5】

分光増感色素1



分光増感色素2



【 0 1 3 5 】

(酸素遮断層塗工液)

ポリビニルアルコール (G L - 0 3 : 日本合成化学社製)	8 9 部
ポリビニルピロリドン (K - 3 0 : 東京化成社製)	1 0 部
界面活性剤 (F 1 4 2 D : 大日本インキ工業社製)	0 . 5 部
水	9 0 0 部

《画像の形成》

以上のようにして作製した光重合型平版印刷版材料について、FD-YAGレーザー光源を搭載したCTP露光装置 (Tiger cat : ECRM社製) を用いて、2540 dpi の解像度で画像露光を行った。なお、本発明でいう dpi とは 2 . 54 cm 当たりのドット数を表す。次いで、現像前に酸素遮断層を除去する前水洗部 (洗浄工程)、下記組成の現像液を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液 (GW-3 : 三菱化学社製を 2 倍希釈したもの) を備えた CTP 自動現像機 (PHW23-V : Technigraph 社製) を用いて現像処理を行い、平版印刷版の画像 1 ~ 10 を得

た。

【 0 1 3 6 】

(現像液組成)

< 1 L 水溶液処方 >

A 珪酸カリウム	8. 0 質量%
ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム	1. 0 質量%
ポリオキシエチレン (n = 1 3) ナフチルエーテル	2. 0 質量%
ポリオキシエチレン (n = 1 3) ナフチルエーテル硫酸エステルナトリウム塩	1. 0 質量%
水酸カリウム	下記 p H となる添加量
ジエチレントリアミン 5 酢酸 5 ナトリウム塩	0. 0 7 質量%
p H = 1 2. 1	

(前水洗部の洗浄液組成)

下記の各洗浄液の組成は、各化合物の他に水を成分とする。

【 0 1 3 7 】

- 洗浄液 1 : エチレンジアミンジコハク酸 2 ナトリウム塩 (0. 0 1 %)
- 洗浄液 2 : メチルイミノジ酢酸ナトリウム塩 (0. 0 1 %)
- 洗浄液 3 : β アラニンジ酢酸ナトリウム塩 (0. 0 1 %)
- 洗浄液 4 : エチレンジアミンジコハク酸 2 ナトリウム塩 (0. 0 1 %)
- ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム (0. 0 1 %)
- 洗浄液 5 : メチルイミノジ酢酸ナトリウム塩 (0. 0 1 %)
- ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム (0. 0 1 %)
- 洗浄液 6 : β アラニンジ酢酸ナトリウム塩 (0. 0 1 %)
- ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム (0. 0 1 %)
- 洗浄液 7 : エチレンジアミンテトラ酢酸 2 ナトリウム塩 (0. 0 1)
- 洗浄液 8 : ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム (0. 0 1 %)
- 洗浄液 9 : ポリオキシエチレンラウリルエーテル (0. 0 1 %)
- 洗浄液 1 0 : 水のみ

《形成画像の評価》

上記作製した平版印刷版材料の画像 1 ～ 1 0 を用いて、下記の方法に従って、ストップ汚れ及びスラッジ・ヘドロの評価を行った。

【 0 1 3 8 】

（ストップ汚れの評価方法）

上記作製した平版印刷版の各画像を、印刷機（三菱重工業社製 D A I Y A 1 F - 1）にかけコート紙、湿し水（東京インキ社製エッチ液 S G - 5 1 濃度 1 . 5 %）、インキ（東洋インキ製造株製ハイプラス M 紅）を使用して印刷を行い、5 0 0 0 枚刷った時点でいったん印刷機を停止し、1 時間放置した後印刷を開始し、その時の印刷物 $1 0 0 \text{ cm}^2$ 当たりが発生した微点状の汚れをルーペで観察し、その発生個数を計数した。微点状汚れの発生個数として 2 0 個以下であれば実用上許容範囲であり、2 0 個を越えると実用上やや問題となるレベルで、更に 3 0 個以上であると実用上問題があると判定した。

【 0 1 3 9 】

（スラッジ・ヘドロの評価方法）

図 1 に記載の自動現像機の現像前洗浄槽（洗浄工程）1 に前記各洗浄液を 1 L、現像槽（現像工程）2 に前記現像液を 9 L、水洗槽（水洗工程）3 に水道水 3 L を仕込み、自動現像機をセットして、画像露光した各感光性平版印刷版の現像処理を行った。なお、図 1 において、A は現像前洗浄工程、B は現像工程、C は水洗工程、T は平版印刷版の搬送路、1 1 ～ 1 5 は感光性平版印刷版搬送用のガイドロール、1 6 は絞りロール、1 7 は現像ブラシ、1 8 a、1 8 b はシャワーノズル、1 9 a、1 9 b はポンプで、図中、* 1 と * 1、* 2 と * 2 とはそれぞれ配管で接続されている。

【 0 1 4 0 】

上記自動現像機を用いた現像処理において、感光性平版印刷版を 1 m^2 処理するごとに現像前洗浄水（洗浄液）を 5 0 m l、現像液を 5 0 m l、水洗水を 5 0 m l 補充しながら、1 日に $2 0 \text{ m}^2$ づつ 3 0 日間で $6 0 0 \text{ m}^2$ の現像処理を行った。なお、処理条件は、洗浄工程を 1 5 秒、現像工程を 3 0 秒、水洗工程を 2 0 秒とした。この処理を行った後、現像前洗浄槽の洗浄液を排液して、現像前洗浄槽壁のスラッジの付着具合を目視観察し、下記の基準に則りスラッジ・ヘドロの評

価を行った。

【0141】

◎：全く認められない

○：スラッジ・ヘドロの発生がわずかに認められるが、実用上全く問題がない

△：スラッジ・ヘドロの発生がわずかに認められるが、実用上許容範囲にある

×：スラッジ・ヘドロの発生が顕著であり、ポンプの詰まりが発生し、また版に汚れが付着し、実用上問題がある

以上により得られた評価結果を表1に示す。

【0142】

【表1】

平版印刷版 画像番号	現像前洗浄工程 洗浄液	評価結果		備考
		ストップ汚れ	スラッジ・ヘドロ	
1	1	13	○	本発明
2	2	19	○	本発明
3	3	19	○	本発明
4	4	10	○	本発明
5	5	15	○	本発明
6	6	16	○	本発明
7	7	22	△	比較例
8	8	27	×	比較例
9	9	25	×	比較例
10	10	35	×	比較例

【0143】

表1より明らかなように、本発明に係る現像液を用いて作製した平版印刷版は、比較例に対し、連続印刷を行った後、一定時間停止後印刷を開始しても、微点状の汚れの発生が低減され、かつ連続現像処理を行ってもスラッジ・ヘドロの発生が極めて少ないことが分かる。

【0144】

【発明の効果】

本発明により、連続処理において、一旦印刷機を停止した後に印刷を再開した時、非画像部に発生する微点状汚れを防止し、かつ長期間連続処理をした時、現像槽に蓄積するスラッジ・ヘドロを低減した感光性平版印刷版の処理方法及びそれに用いる洗浄液を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例で使用した自動現像機の一例を示す概略構成図である。

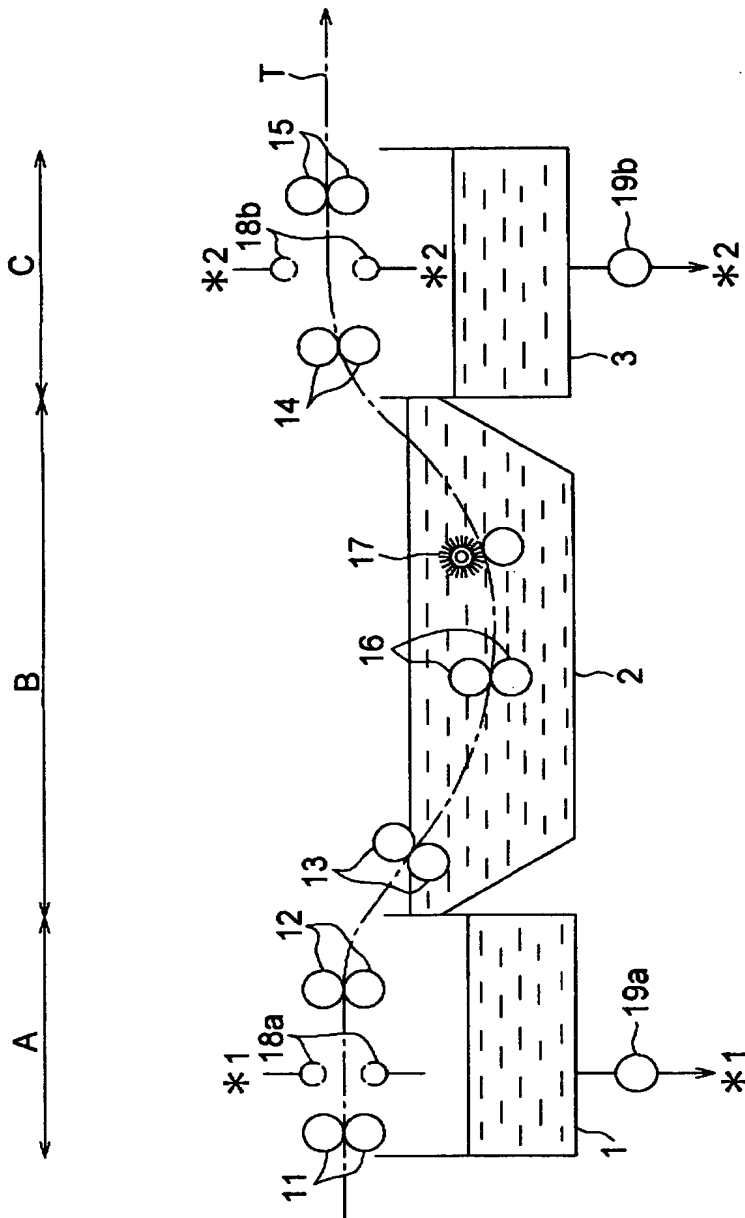
【符号の説明】

- 1 現像前洗浄槽
- 2 現像槽
- 3 水洗槽
- 18 a、18 b シャワーノズル
- 19 a、19 b ポンプ
- A 現像前洗浄工程
- B 現像工程
- C 水洗工程

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

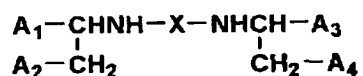
【要約】

【課題】 本発明の目的は、連続処理において、一旦印刷機を停止した後に印刷を再開した時、非画像部に発生する微点状汚れを防止し、かつ長期間連続処理をした時、現像槽に蓄積するスラッジ・ヘドロを低減した感光性平版印刷版の処理方法及びそれに用いる洗浄液を提供することにある。

【解決手段】 感光層上に、水溶性のオーバーコート層を有する感光性平版印刷版を洗浄工程で洗浄した後に現像する感光性平版印刷版の処理方法において、該洗浄工程で用いる洗浄液が、下記一般式（１）で表される化合物を含有する水溶液であることを特徴とする感光性平版印刷版の処理方法。

【化１】

一般式(1)



【選択図】 なし

特 2 0 0 2 - 2 3 2 7 7 7

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 3 2 7 7 7
受付番号	5 0 2 0 1 1 9 0 3 9 4
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 8 月 1 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 8月 9日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名	コニカ株式会社